第 27 卷　第 6 期　腐蚀科学与防护技术　Vol.27　No.6
2015 年 11 月　CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY　Nov.　2015

阴极极化下X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中应力腐蚀行为研究

郑　平　何　川　陈　旭

辽宁石油化工大学石油与天然气学院　抚顺　113001

摘要: 采用电化学阻抗和慢应变速率方法，结合扫描电子显微镜，研究了不同阴极极化电位下X80钢在鹰潭土壤模拟溶液中的应力腐蚀行为。结果表明：鹰潭土壤模拟溶液中，X80钢/溶液界面处电荷转移电阻随阴极极化程度增加先升后降。在自腐蚀电位条件下开裂机理为阳极溶解，当外加电位为−1000 mV (*vs* SCE)，应力腐蚀敏感性最低，此电位为最佳保护电位；继续增大阴极极化程度，应力腐蚀敏感性增加，此时开裂机制为氢和应力协同作用下的氢致开裂。

关键词: X80钢　鹰潭土壤模拟溶液　阴极极化　应力腐蚀开裂

中图分类号: TG174　　**文献标识码:** A　　**文章编号:** 1002-6495(2015)06-0585-05

Stress Corrosion Cracking of X80 Steel in a Simulated Soil Solution of Yintan Area under Cathodic Polarization

ZHENG Ping, HE Chuan, CHEN Xu

College of Petroleum Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China

Abstract: The stress corrosion cracking (SCC) of X80 steel in a simulated soil solution of Yingtan area at Southeast China under cathodic polarization was studied by means of electrochemical impedance spectroscopy, slow strain rate test and scanning electron microscope. The results show that the charge transfer resistance at the steel/solution interface first rises then falls. The cracking mechanism of X80 steel is anodic dissolution under the open circle potential with the potential moving negatively. The SCC reaches a minimum at −1000 mV (*vs* SCE), which is the optimum protection potential. As the level of cathodic polarization continuously raises, the SCC sensitivity increases. The cracking mechanism of X80 steel is hydrogen induced cracking under the synergistic effect of stress and hydrogen when the applied potential lower than −1100 mV (*vs* SCE).

Key words: X80 steel, Yingtan soil simulation solution, cathodic polarization, stress corrosion cracking

1 前言

埋地钢质管道在土壤中的腐蚀受到应力和外加阴极电位的影响。阴极极化程度决定了X80管线钢在土壤环境中析氢反应的敏感程度，特别是在酸性环境中，H对应力腐蚀开裂的影响更是不容忽视。H在金属表面的析出、吸附和渗透对许多电化学过程如金属腐蚀、阴极保护来说是十分严重的问题，在局部产生应力腐蚀开裂使材料的力学性能发生改变，最终导致金属材料的氢致脆性断裂等等。已有的研究工作表明，管线钢是一种易于遭受氢脆的金属，管

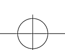
定稿日期: 2015-05-20

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51201009) 和辽宁省自然科学基金项目 (2013020078) 资助

作者简介: 郑平，女，1973年生，博士，副教授

通讯作者: 陈旭，E-mail: cx0402@sina.com，研究方向为金属材料腐蚀与防护

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.085



道用钢的土壤环境应力腐蚀开裂 (SCC) 是管道安全运行的最大隐患之一，造成了巨大的经济损失[1-7]。国内外对管线钢在高pH值环境和近中性pH值环境的SCC进行了广泛研究。实验室普遍采用HCO_3^--CO_3^{2-}浓溶液简单模拟高pH值SCC环境或用NS4溶液模拟近中性pH值SCC环境，这些都是根据国外土壤环境制定的[1,8]。到目前为止，国内对实际土壤环境中的SCC研究还很少[9-12]。江西鹰潭地区属中亚热带湿润季风气候，温热多雨，干湿季节变化明显。自然土壤类型为酸性红壤土，土壤致密、含水量高、含氧量低，含有较高的腐质酸，pH值为3~6.5，土壤中的CO_2含量较高，对材料的腐蚀性极大，是我国东南部土壤典型代表[13]。因此，开展我国典型酸性土壤环境中的管线钢SCC行为和机理的研究具有重要意义。本文选用鹰潭土壤模拟溶液作为实验介质，研究X80钢在阴极极化条件下的电化学和应力腐蚀行为，分析X80钢在鹰潭土壤环境中的最佳阴极保护电位，并对其阴极极化条件下应力腐蚀开裂机制进行了探讨。

2 实验方法

实验所用材料为国产X80管线钢，其化学成分 (质量分数，%) 为：Si 0.003，Mn 1.93，Ni 0.022，Cu 0.0098，Zn 0.020，Cr 0.30，B 0.017，Mo 0.065，C 0.091，Fe余量。实验用鹰潭土壤取自国家材料环境腐蚀平台鹰潭土壤站地下1.5 m处。将该土烘干、粉碎、筛出残存植物根系，再干燥24 h。将干土与蒸馏水1∶1 (质量比) 比例混合，充分搅拌后沉淀过滤，得到澄清的浸出液，对浸出液进行理化数据分析检测。根据检测结果中土壤的浸出液主要成分和pH值等理化数据特性，用分析纯化学试剂和去离子水配制实验室鹰潭土壤模拟溶液，最终得到模拟溶液的化学成分为 (mg/L)：$CaCl_2$ 11.1，NaCl 46.8，Na_2SO_4 14.2，KNO_4 29.29，$NaHCO_3$ 15.12，溶液中通入95%N_2+5%CO_2，用醋酸调节溶液pH值到4.7。本文中所有实验温度均为室温。

将X80管线钢制成面积为1 cm×1 cm的电化学试样，试样背面点焊引出铜导线，用环氧树脂将试样包封在聚四氟乙烯中。试样依次用60号~800号SiC水砂纸逐级打磨，然后用去离子水、丙酮清洗，去掉表面的油污。电化学实验在EG&G PAR2273电化学工作站进行。采用三电极体系，辅助电极为Pt片，参比电极为饱和甘汞电极 (SCE)，测试时首先将工作电极在−1.3 V下预极化3 min，以去除试样表面在空气中形成的氧化膜，然后将工作电极在溶液中静止至电位稳定。电化学交流阻抗 (EIS) 测量频率为10^5~10^{-2} Hz，激励信号为10 mV，阴极极化电位为E_{corr}，−850，−1000，−1100，−1200 mV。EIS数据用软件ZSimpwin进行分析，所有电位值均相对SCE值。

采用LETRY WDML-3型微机控制慢拉伸实验机进行SSRT实验，试样的形状及尺寸见图1，试样轴向为实际管线的环向，以保证试样拉伸时主受力方向与工程管线的主受力方向相一致。试样经60#~1000#金相砂纸打磨后，用无水乙醇清洗丙酮脱脂后，留标距部分浸入腐蚀溶液中。实验前试样预载 (400±20) N左右载荷12 h，以1.0×10^{-6} s^{-1}的应变速率进行拉伸实验。慢应变速率实验前和实验过程中，通入95%N_2＋5%CO_2。采用pS-168型恒电位仪对慢应变拉伸试样施加不同的阴极电位。

3 结果与讨论

3.1 阴极极化条件下X80钢EIS行为

将X80管线钢在不同电位下模拟溶液中进行交流阻抗测试，EIS图谱见图2。可以看出，X80管线钢在不同电位下都表现出偏心的容抗弧特征，且容抗弧模值大小随着电位值负移先增大后减小。容抗弧模值大小一般与电化学反应的电荷转移电阻成正比。阻抗谱的低频部分有较大偏离，出现不规则的波动，这可能与电流变化过慢有关。曹楚南等[14]提出高频阻抗谱反应了电极表面结合物的信息，低频

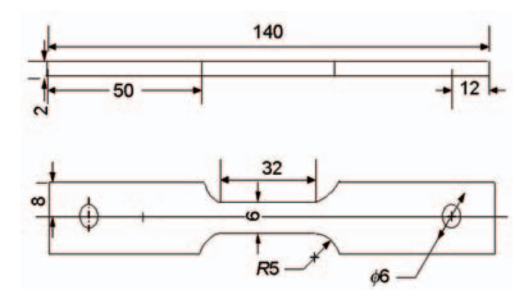


图1 SSRT试样示意图

Fig.1 Schematic diagrams of t ensile specimen for SSRT (unit: mm)

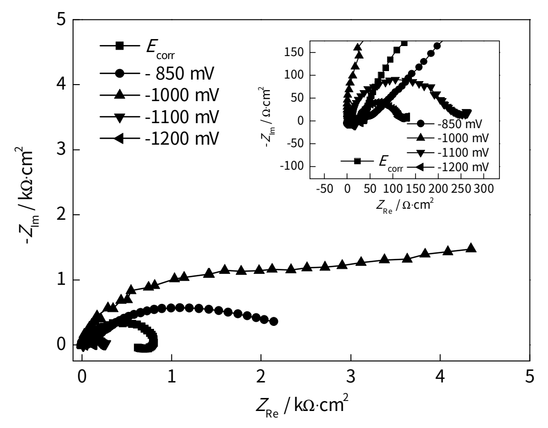


图2 不同极化电位下X80钢的EIS曲线

Fig.2 EIS plots of X80 steel at various cathodic potential

阻抗谱反应了电极反应过程信息。阴极极化时,电极表面不断被还原,因而表现出一致性。而低频部分反映的是极化电阻随阴极极化电位呈现一定规律。利用ZSimpWin软件,采用图3的等效电路图,对电化学阻抗图谱进行数值拟合。其中,R_s表示溶液电阻,R_f表示腐蚀产物膜电阻,Q表示腐蚀产物膜电容,C_{dl}为双电层电容,R_{ct}表示电荷转移电阻。求得拟合参数见表1。

自腐蚀电位下(E_{corr}),阴极和阳极反应同时进行,其阻抗结果体现出阴阳两极的反应结果。根据电化学阻抗谱理论,在混合电位下阴阳极反应同时进行,混合电位下的阻抗谱的解析公式如下:

$$\frac{1}{R_t}=\frac{1}{R_{t,a}}+\frac{1}{R_{t,c}} \tag{1}$$

其中,$R_{t,a}$为阳极反应的电荷转移电阻,$R_{t,c}$为阴极反应的电荷转移电阻,R_t为电极反应的电荷转移电阻。

当阴极极化时,随电位负移时$R_{t,a}$变大,$R_{t,c}$逐渐减小,R_t与阴极极化电位的关系可以用公式(1)来进行解释。当阴极电位负移时,R_t快速增大随后开始减小,阳极反应控制着整个腐蚀反应过程,通过上述实验可以确定阴极保护的最佳电位[15]。R_t与阴极极化电位的关系中当有极值存在时,阴极最佳保护电位应小于该极值点。R_t处于极值电位时,阴极反应占主导,但极化电阻值很高,此时仍有部分的阳极反应,必须进行阴极极化才能形成阴极最佳保护电位[16]。阴极电位负移时,氧、氢的阴极还原反应都会发生,即:

$$\frac{1}{R_{tc}}=\frac{1}{R_{t,O}}+\frac{1}{R_{t,H}} \tag{2}$$

当$R_{t,H}\to\infty$时,$R_{t,c}=R_{t,O}$;当有析氢反应时,$R_{t,H}$变小,由于$R_{t,H}$的贡献,$R_{t,c}$-E曲线斜率会急剧改变,而此时对应的电位即为析氢电位。因此,在鹰潭土壤模拟溶液中,X80钢的最佳阴极保护电位为−1000 mV,析氢电位为−1100 mV。

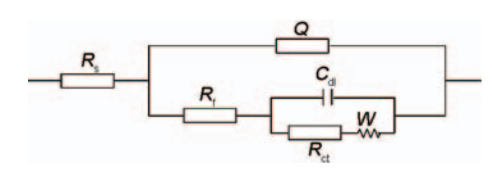


图3 电化学阻抗图谱的等效电路

Fig.3 Equivalent circuit for EIS

3.2 阴极极化条件下X80钢及其焊缝的SCC行为

SSRT结果如图4所示。用空气中和腐蚀介质中的延伸率δ、断面收缩率RA的相对差值作为应力腐蚀敏感性的度量,即:

$$\delta=\left(\frac{L_1-L_0}{L_0}\right)\times 100\% \tag{3}$$

$$\mathrm{RA}=\left(\frac{A_0-A_1}{A_0}\right)\times 100\% \tag{4}$$

式中:δ为延伸率,%;RA为断面收缩率,%;L_1为断裂之后的长度;L_0为断裂之前的长度;A_1为拉断后的横截面积;A_0为拉断前的横截面积。外加电位对X80钢断面收缩率RA、延伸率δ等应力腐蚀敏感性评价影响结果见图5。比较不同外加电位下SSRT曲线及延伸率、断面收缩率结果可以发现,与空气中的拉伸试样相比,溶液中拉伸获得的应变、断面收缩率都明显低于空气中的,表明X80钢在该溶液中存在着一定的应力腐蚀敏感性;溶液中,在−1000 mV时RA%升高,应变最大,表明其SCC敏感性最低,这与EIS结果−1000 mV时X80钢处于阴极保护状态一致。当外加阴极电位为−1200 mV时,断面收缩率RA%和应变都显著降低,此时X80管线钢应力腐蚀敏感性最高。

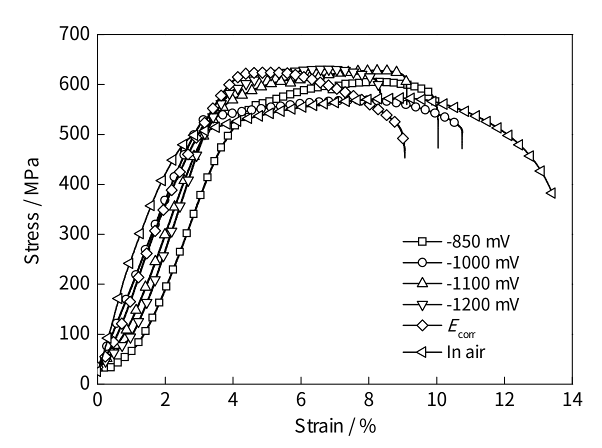


图4 不同外加电位下X80钢的SSRT曲线

Fig.4 SSRT curves of X80 pipeline steel at various potential

表1 X80钢在不同电位下电化学阻抗拟合结果

Table 1 Fitting results of EIS for X80 steel at various potential

Potential / mV	R_s / Ω•cm^2	CPE$_1$ / Ω^{-1}•cm^{-2}•s^{-1}	R_f / Ω•cm^2	CPE$_2$ / Ω^{-1}•cm^{-2}•s^{-1}	R_t / Ω•cm^2	L / W
E_{corr}	28.81	8.809×10^{-3}	708.1	1.15×10^{-4}	1555	–––
−850	70.14	1.224×10^{-4}	975.1	7.231×10^{-4}	2214	–––
−1000	21.19	1.356×10^{-4}	593.0	1.898×10^{-3}	2340.8	6.246
−1100	16.36	1.169×10^{-4}	207.5	4.327×10^{-3}	9.006	1.475×10^{-5}
−1200	13.91	1.289×10^{-4}	99.29	1.117	14.98	1.397×10^{-5}

应力腐蚀试样断口SEM结果见图6。可以看出，随阴极极化程度增加，X80钢断口形貌由典型的韧性断裂向脆性断裂转变。表明其断裂机制由韧性断裂变化为脆性断裂。由于在整个实验过程中试样处于缺氧状态下，X80钢在模拟溶液中发生电化学反应，其阴、阳极反应如下：

阴极： $$H_2O \rightarrow H^+ + OH^- \tag{5}$$

阳极： $$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e \tag{6}$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2 \tag{7}$$

当向除氧溶液中通 CO_2 时，其水解成弱酸，H_2CO_3，反应如下：

$$CO_2 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 \tag{8}$$

H_2CO_3 随后电离：

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^- \tag{9}$$

图5 不同外加电位下X80钢断面收缩率及延伸率曲线

Fig.5 Specific elongation and reduction of area of X80 pipeline steel at various potential

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-} \tag{10}$$

当 Fe^{2+} 和 CO_3^{2-} 浓度超过溶度积时，$FeCO_3$ 膜沉淀在金属表面。

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3 \downarrow \tag{11}$$

CO_2，H_2CO_3，HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 作为去极化剂直接或间接地参与了腐蚀过程并影响了阴极反应。在 E_{corr} 附近，X80钢阳极反应为Fe的溶解反应，模拟溶液pH值较低，促进电化学反应(6)的进行，使金属快速溶解，产生较大的溶解电流。开始阶段生成不稳定的 $Fe(OH)_2$，在 CO_2 的作用下生成 $FeCO_3$。在应力与酸性介质环境的交互作用下，局部发生塑性变形，进而促进裂尖的溶解、开裂，导致金属断裂，点蚀坑是裂纹萌生、扩展的起始点。在 E_{corr} 下应力腐蚀开裂机理为阳极溶解控制机理。

阴极电位−850 mV时，X80钢的电化学反应的阴极反应为主要反应，在阴极电流的影响下，反应(5)反应速率加快，同时阳极反应(6)受到抑制，该电位起到保护作用，抑制溶液中侵蚀性离子对金属的破坏的作用，但此时阳极溶解并未消除，此时SCC机制仍是阳极溶解和应力共同作用导致的。直到电位达到−1000 mV，即最佳保护电位，阴极反应速率大于阳极反应速率。此时阴极电流抑制了裂纹尖端的阳极溶解，使裂尖溶解速度降低或得到了抑制。此时，SCC敏感性降低。

当阴极电位继续负移，阴极反应速率加快，氢的析出量大大增加，生成的H不断地在裂纹尖端富集并达到临界氢浓度，造成材料内聚力下降，使SCC

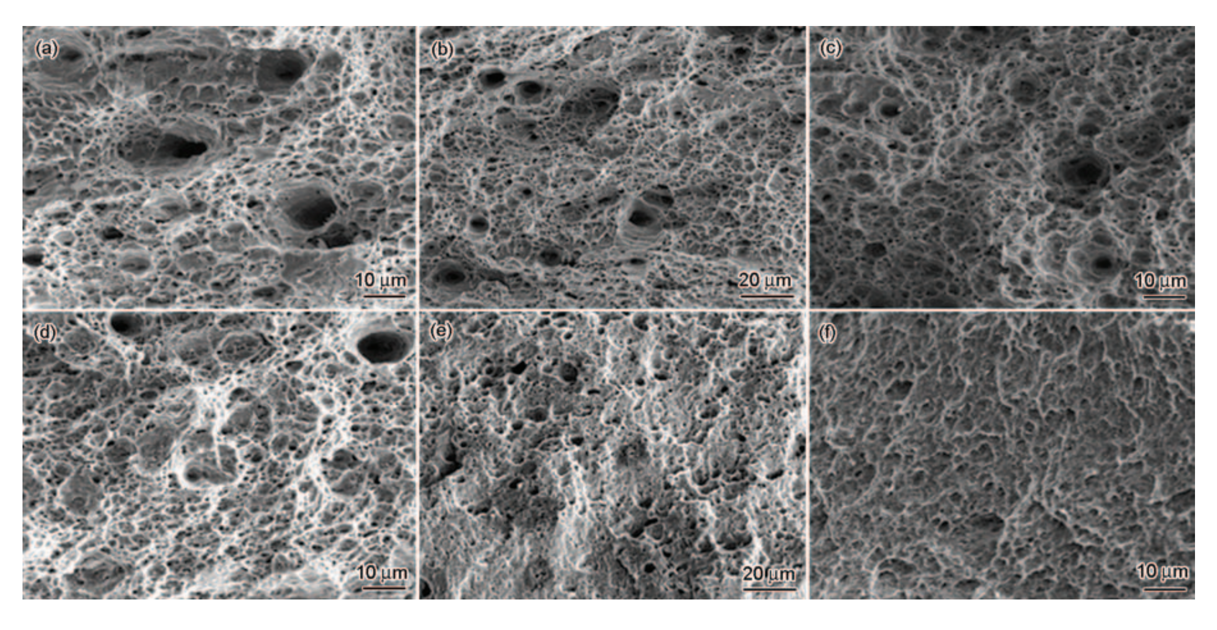


图6 不同外加电位下X80钢断口的SEM像

Fig.6 SEM images showing the fracture surface of X80 tensile specimen: (a) in air, (b) E_{corr}, (c) −850 mV, (d) −1000 mV, (e) −1100 mV, (f) −1200 mV

敏感性增加[16]。目前研究证实，SCC与金属材料的塑性变形有关，当局部塑性变形达到一定值时，裂纹开始萌生扩展。对于高强度钢，局部塑性变形值能在整体屈服以前达到特定值。在−1200 mV时，X80钢具有很高的SCC敏感性。在阴极区，SCC裂纹萌生扩展受阴极析氢反应产生的H渗入金属基体的影响，H的作用加强[17,18]。氢原子通过阴极反应以不同形态存在，氢原子一般先附着在管线钢的表面，然后再渗入金属体内。深陷阱同氢结合成永久的氢，浅陷阱同H的结合是暂时的，在合适的时段氢可以逸出。H还能够在金属晶格内移动，当移动到应力较高的区域 (裂纹尖端、位错富集区、晶界区) 能够消减金属键结合能，金属材料脆化，腐蚀裂纹扩展加速[19,20]。这样，腐蚀裂纹尖端会聚集越来越多的氢原子，在氢的浓度满足一定条件时，应力腐蚀开裂机理为氢致开裂，发生SCC。

4 结论

(1) 电化学阻抗结果表明，鹰潭土壤模拟溶液中，X80钢的电化学反应极化电阻随阴极极化程度增加先升后降。最佳保护电位为−1000 mV；析氢电位为−1100 mV。

(2) X80管线钢SSRT表明，随外加电位负移，X80管线钢由韧性断裂转变为脆性断裂，SCC敏感性先降后升，在−1000 mV最低。

(3) 在自腐蚀电位和外加电位为−850 mV条件下X80管线钢开裂机理为酸性环境下的阳极溶解；当外加电位负移至−1100 mV (*vs* SCE)，其开裂机制转变为氢和应力协同作用下的氢致开裂。

参考文献

[1] Charles E A, Parkins R N. Generation of stress corrosion cracking environments at pipeline surface [J]. Corrosion, 1995, 51(7): 518

[2] Pikey A K, Lambert S B, Plumtree A. Stress corrosion cracking of X60 line pipe steel in a carbonate-bicarbonate solution [J]. Corrosion, 1995, 51(2): 91

[3] Wang J Q, Atrens A, Cousens D R, et al. Boundary characterization of X65 pipeline steel using analytical electron microscopy [J]. J. Mater. Sci., 1999, 34(8): 1711

[4] Mao X, Liu X, Revie R W. Pitting corrosion of pipeline steel in dilute bicarbonate solution with chloride ions [J]. Corrosion, 1994, 50 (9): 651

[5] Liu Z Y, Li X G, Cheng Y F. Understand the occurrence of pitting corrosion ofpipeline steel under cathodic polarization [J]. Electrochim. Acta, 2012, 60: 259

[6] Javidi M, Bahalaou S H. Investigating the mechanism of stress corrosioncracking in near-neutral and high pH environments for API 5L X52 steel [J]. Corros. Sci., 2014, 80: 213

[7] Chen X, Li X G, Du C W, et al. Effect of cathodic protection on corrosion of pipeline steel under disbonded coating [J]. Corros. Sci., 2009, 51: 2242

[8] Pikey A K, Lambert S B, Plumtree A. Stress corrosion cracking of X60 line pipe steel in a carbonate-bicarbonate solution [J]. Corrosion, 1995, 52(2): 92

[9] 王世伟, 李英, 王林山. 土壤中侵蚀性离子对X70钢的侵蚀作用研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(2): 98

[10] 刘文霞, 陈永利, 孙成. 盐渍土湿度变化对碳钢腐蚀的影响 [J]. 全面腐蚀控制, 2002, 19(1): 1

[11] 杜翠薇, 李晓刚, 武俊伟等. 三种土壤对X70钢腐蚀行为的比较 [J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(5): 529

[12] 武俊伟, 李晓刚, 宋义全. 低碳钢在库尔勒土壤中腐蚀行为的室内研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2004, 16(5): 280

[13] 陈旭, 杜翠薇, 李晓刚等. 含水率对X70钢在鹰潭酸性土壤中腐蚀行为的影响 [J]. 石油化工高等学校学报, 2007, 20(4): 55

[14] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论 [M]. 北京: 科学出版社, 2004

[15] 徐海波, 王廷勇, 王志远. 16Mn钢在土壤中的阴极保护参数实验室评价技术研究 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2006, 18(6): 404

[16] Li M C, Cheng Y F. Corrosion of the stressed pipe steel in carbonate-bicarbonate solution studied by scanning localized electrochemical impedance spectroscopy [J]. Electrochim. Acta, 2008, 53: 2831

[17] 张亮, 李晓刚, 杜翠薇等. X70管线钢在库尔勒土壤环境中应力腐蚀研究材料 [J]. 热处理学报, 2008, 29(3): 46

[18] 陈旭, 吴明, 何川等. 外加电位对X80钢及其焊缝在库尔勒土壤模拟溶液SCC行为的影响 [J]. 金属学报, 2010, 46(8): 951

[19] Van-Boven G, Chen W, Rogge R. The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence [J]. Acta Mater., 2007, 55: 29

[20] Chu R, Chen W, Wang S H, et al. Microstructure dependence of SCC iInitiation in X-65 pipeline steel exposed to a near-neutral pH soil environment [J]. Corrosion, 2004, 60: 275

